



(19)

(11) Publication number:

11293167 A

Generated Document

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 10108415

(51) Int'l. Cl.: C09D 11/00 C08G 77/26

(22) Application date: 06.04.98

(30) Priority:  
 (43) Date of application publication: 26.10.99  
 (84) Designated contracting states:

(71) Applicant: SHIN ETSU CHEM CO LTD  
 (72) Inventor: MATSUMURA KAZUYUKI  
 KAMEI MASANAO  
 YAMATANI MASAAKI  
 YAMAMOTO AKIRA  
 (74) Representative:

## (54) WATER RESISTANT INK COMPOSITION

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a water resistant ink composition excellent in water resistance of printed images, also having a high storage stability and ink ejecting stability, and further excellent in the color developing property and color tone stability of the printed images.

**SOLUTION:** This water resistant ink composition contains (I) 10 pt.wt. water-soluble dye stuff compound and/or organic pigment compound, (II) 100 pts.wt. hydrolyzable silane (A) or hydrolyzed material thereof containing an organic group containing a tertiary amino group expressed by the formula:  $YR_1mSiR_{23-m}$  [R1 is a 1-8C unsubstituted or substituted monovalent hydrocarbon group by a substituent not containing nitrogen atom; R2 is a 1-4C alkoxy group or an acyloxy group; Y is a tertiary amino group-containing organic group, (m) is 0 or 1] and 2-6 pt.wt. organic silicon compound obtained by hyrolyzing (B) a hydrolyzable silane expressed by the formula:  $R_3nSiR_{44-n}$  [R3 is a 1-4C non substituted or substituted monovalent hydrocarbon group by a substituent not containing the tertiary amino group; R4 is a 1-4C alkoxy group or an acyloxy group; (n) is 0, 1 or 2] or a partial hydrolyzed material thereof and (III) 30-10,000 pt.wt. water.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-293167

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 D 11/00  
C 0 8 G 77/26

識別記号

F I  
C 0 9 D 11/00  
C 0 8 G 77/26

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-108415

(22) 出願日 平成10年(1998)4月6日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 松村 和之

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内

(72) 発明者 亀井 正直

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐水性インク組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 (I) 水溶性染料化合物及び／又は有機  
顔料化合物 10重量部、

(II)

$Y R^1 \cdot S_i R^2 \cdots$

( $R^1$  は  $C_{1-4}$  非置換又は窒素原子を含有しない置換  
の一価炭化水素基、  $R^2$  は  $C_{1-4}$  アルコキシ基又はア  
シロキシ基、  $Y$  は 3 級アミノ基含有有機基であり、  $m$  は  
0 又は 1) で表される 3 級アミノ基含有有機基を含有す  
る加水分解性シラン (A) 又はその部分加水分解物 10  
0 重量部と

$R^3 \cdot S_i R^4 \cdots$

( $R^3$  は  $C_{1-4}$  非置換又は 3 級アミノ基を含有しない  
置換の一価炭化水素基、  $R^4$  は  $C_{1-4}$  アルコキシ基又  
はアシロキシ基、  $n$  は 0、 1 又は 2) で表される加水分  
解性シラン (B) 又はその部分加水分解物 5 ~ 200 重  
量部とを加水分解することによって得られる有機ケイ素  
化合物 2 ~ 6 重量部、  
及び (III) 水 30 ~ 10, 000 重量部を含有する耐水  
性インク組成物。

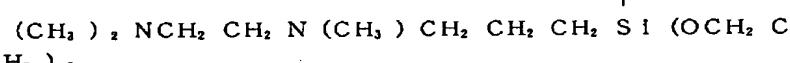
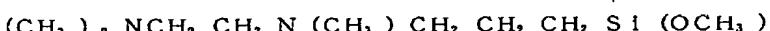
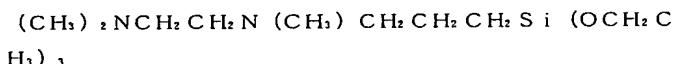
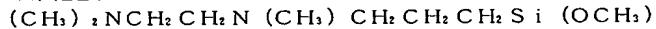
【効果】 印字画像の耐水性に優れ、 保存安定性、 イン  
ク吐出安定性も高く更には印字画像の発色性、 色調安定  
性にも優れる。

## 【特許請求の範囲】

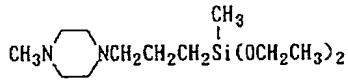
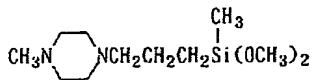
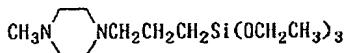
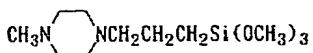
【請求項1】 (I) 水溶性染料化合物及び／又は有機  
 $YR^1_s SiR^2_{2-s}$

(式中、 $R^1$ は炭素数1～8の非置換又は窒素原子を含有しない置換の一価炭化水素基、 $R^2$ は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、 $Y$ は3級アミノ基含有有機基であり、 $s$ は0又は1である。) で表される3級  
 $R^3_s SiR^4_{4-s}$

(式中、 $R^1$ は炭素数1～8の非置換又は3級アミノ基を含有しない置換の一価炭化水素基、 $R^2$ は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、 $n$ は0、1又は2である。) で表される加水分解性シラン(B) 又はその部分加水分解物5～200重量部とを加水分解することによって得られる有機ケイ素化合物 2～60重量



## 【化2】



である請求項1記載の耐水性インク組成物。

【請求項3】 加水分解性シラン(B)が $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OCH_2CH_3)_4$ 、 $CH_3Si(OCH_3)_3$ 、又は $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$ である請求項1又は2に記載の耐水性インク組成物。

【請求項4】 保湿剤1～40重量部を含有してなる請求項1乃至3のいずれか1項に記載の耐水性インク組成物。

【請求項5】 インクジェット記録用である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の耐水性インク組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 顔料化合物10重量部、(II) 下記一般式(1)

(1)

アミノ基含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)  
 又はその部分加水分解物100重量部と、下記一般式

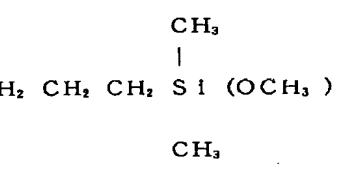
(2)

(2)

部、及び(III)水  
 30～100重量部を含有することを特徴とする耐水性インク組成物。

【請求項2】 加水分解性シラン(A)が

【化1】



【発明の属する技術分野】 本発明は、水性インクを用いた記録方法、特にインクジェット記録方法に好適に用いことができるインク組成物であって、被記録材に印字乾燥後、水や汚水に晒されても印字画像が全く乱れることなく、保存安定性、インク吐出安定性、発色性、耐水性に優れた耐水性インク組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来より、インクジェット記録方法としては種々のインク(記録液)吐出方式が採用されており、例えば、静電吸引方式、圧電素子を用いてインクに機械的振動又は変異を与える方式、インクを加熱発泡させてその圧力を利用する方式等により、インクの小滴を発生させ、それらの一部又は全部を紙等の被記録材に付着させる記録方法が知られている。これらは騒音の発生が少なく、高速印字や多色印字が可能であることから、優れた記録方法として一般に採用されている。ところで、一般にインクジェット記録方法に使用されるインクとしては、安全性、記録特性の面から主に水を主成分とするものが使用されているが、ノズルの目詰まり防止及び吐出安定性の向上を図るために多価アルコールも添加されている。

【0003】 しかし、インク記録装置等の性能の向上と普及を伴い、インク剤に対してもより高い特性の向上が要求されつつある。その中でも特に要求されている特性

として耐水性がある。最近では一般事務、家庭用としてインクジェットプリンターの普及もめざましいものがあるが、このような環境では印刷物が水やコーヒー、ジュースなどの飲料水、汚水などに触れる機会が多くなってしまうため、耐水性がどうしても必要となる。

【0004】即ち、現在市販されている発色性のよい水溶性染料系インクには、耐水性が殆どなく、このため水などに触れると印字画像が色のにじみなどによりおかしくなる場合が殆どである。これは染料自体が水溶性であるということ、また吐出安定性の向上のため添加されている多価アルコールも水溶性であるので、印字画像が水に触れた場合、それらの成分が水を呼び込み、画像が乱れてしまうためである。この場合、染料系インクの多価アルコール成分をなくすことも考えられるが、そうすると吐出安定性が悪くなる。

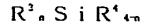
【0005】一方、染料自体に反応性を持たせ、基材と結合させる試みが「色材」67[6] (356-361 (1994)) に報告されている。これは染料自体にアルコキシシリル基を導入し、反応性を持たせたものである。しかし、水溶性染料には、水溶性を発現させるため、通常—SOna基、—NH基、—CN基などの極性基が導入されており、これら極性基がアルコキシシリル基と反応してしまい、アルコキシシリル基をうまく導入することは困難であり、しかもこのようなものでは水溶液中での安定性が悪く、コスト的に不利であるという問題を有している。

【0006】また、「色材」66[9] (517-522 (1993)) には、テトラエトキシシラン又はメチルトリエトキシシランに染料を添加し、ゾル液を調製後、これをガラス基材に処理し、染料を固定化する方法が提案されているが、このようなゾル液を一般的に塩基性を示す水性インクに添加すると、添加した途端にゲル化してしまい、水性インクには使用できないという不都合がある。

【0007】更に、一般的に耐水性付与添加剤としてよく使用されるものにシリコーン化合物があり、これは溶剤系では優れた耐水性を付与することができるが、水中で安定なものはあまりなく、あっても弱酸性下でやや安定性がある程度であり、系がアルカリ性に傾くと安定性を失ってしまうものが殆どである。水溶性染料は一般的



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～8の非置換又は窒素原子を含有しない置換の一価炭化水素基、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、Yは3級アミノ基含有有機基であり、mは0又は1である。) で表される3級



(式中、R<sup>3</sup>は炭素数1～8の非置換又は3級アミノ基を含有しない置換の一価炭化水素基、R<sup>4</sup>は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、nは0、1又は2である。) で表される加水分解性シラン (B) 又はその

にアルカリ性を示すもの多々あるので、このような系には使用できない。又、最近ではこのような染料に耐水性を持たせるため、水溶性のポリアミン類を用いることが行なわれているが、ポリアミン類のアミノ基、特に1級アミノ基あるいは2級アミノ基の反応性、塩基性により、染料中のアゾ基が分解するため色変化が激しく起こり色調が変わってしまうという問題点がある。

【0008】また更に、特開平6-279678号公報には、水系表面処理組成物が提案されている。これはアミノトリアルコキシシランとそのアミノ基と反応する有機化合物を反応させ加水分解させたもの、或いはそれとテトラアルコキシシランのような有機金属化合物を更に反応させたものを主成分とする水溶液処理剤である。しかし、この方法では、水溶性に大きく関与するアミノ基が有機基と反応しているため主剤の水溶性が乏しい。また、それをカバーするため、その処理液に安定剤として陰イオン界面活性剤を加えているが、水性インクの添加剤として使用する場合、このような陰イオン界面活性剤が入っていると、耐水性が悪化する場合がある。しかも、この処理液の長期保存安定性はあまりよくななく、かつアルカリ性領域では不安定であるため、水溶性のインク組成物への添加剤としては有効にキシシリル基を導入し、反応性を持たせたものである。しかし、水溶性染料には、水溶性を発現させるため、通常—SONa基、—NH基、—CN基などの極性基が導入されており、これら極性基がアルコキシシリル基と反応してしまい、アルコキシシリル基をうまく導入することは困難であり、しかもこのようなものでは水溶液中での安定性が悪く、コスト的に不利であるという問題を有している。本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、水性インクを用いた記録方法 (とりわけインクジェット記録方法) に好適に用いられるインク組成物であって、そのインクにより印字された印字画像が水に全く冒されない耐水性に優れたインク組成物を提供することを目的とする。

### 【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、(I) 水溶性染料化合物及び/又は有機顔料化合物、(II) 下記一般式 (1)

#### (1)

アミノ基含有有機基を含有する加水分解性シラン (A)  
又はその部分加水分解物 100重量部と、下記一般式

#### (2)

#### (2)

部分加水分解物 5～200重量部との混合物を水中或いは加水分解に必要である以上の水を含む有機溶剤中で加水分解することによって得られる有機ケイ素化合物、及び (III) 水を特定の割合で配合することによって得られ

るインク組成物が、水性インクを用いた記録方法（特にインクジェット記録方法）に好適に使用し得、インクにより印字された印字画像が水分に全く冒されず、優れた耐水性を示す上、保存安定性、インク吐出安定性、発色性に優れたものであると共にアミノ基の影響により色調変化がなく、色調安定性にも優れたものであることを知見し、本発明をなすに至った。

【0010】従って、本発明は、(I) 水溶性染料化合物及び／又は有機顔料化合物10重量部、(II) 上記式(I)の3級アミノ基含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物100重量部と、上記式(2)の加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物5～200重量部とを加水分解することによって得られる有機ケイ素化合物2～60重量部、及び(II)水30～10,000重量部を含有してなることを特徴とする耐水性インク組成物を提供する。

【0011】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明の(I)成分である水溶性染料化合物は、一般的の水溶性インクの染料成分として使用されるものでよく、特に制限されるものではないが、ブラック、シャン、マゼンタ、イエローなどの色を与える公知の色素成分として用いられるものを好適に使用することができ、具体的にはアシッドイエロー17、アシッドイエロー23、アシッドイエロー73、ダイレクトイエロー86等のイエロー染料、アシッドレッド1、アシッドレッド8、アシッドレッド14、アシッドレッド37、アシッドレッド52、アシッドレッド87、アシッドレッド9 $\text{YR}^1\text{.SiR}^2\text{.m}$

(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～8の非置換又は窒素原子を含有しない置換の一価炭化水素基、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、Yは3級アミノ基含有有機基であり、mは0又は1である。)で表される3級 $\text{R}^3\text{.SiR}^4\text{n}$

(式中、R<sup>3</sup>は炭素数1～8の非置換又は3級アミノ基を含有しない置換の一価炭化水素基、R<sup>4</sup>は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基、nは0、1又は2である。)で表される加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物とを加水分解することによって得られるものである。

【0015】ここで、上記一般式(1)で示される3級アミノ基含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)は、系を水溶性にするために用いられる成分であり、目的とする有機ケイ素化合物に水溶性を付与させるために、その1種又は2種以上を適宜選定して用いられる。また、その部分加水分解物を用いることもできる。

【0016】上記一般式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1～8の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基などの非置換一価炭化水素基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をハログン原子などで置換した例えはハログン化

2、アシッドレッド103、アシッドレッド289、リアクティブルード4等のマゼンタ染料、アシッドブルー9、アシッドブルー92、アシッドブルー87、リアクティブルー15、ダイレクトブルー86等のシアン染料、アシッドブラック2、ダイレクトブラック22、ダイレクトブラック154等のブラック染料などを挙げることができる。なお、このような染料は一般的に水溶性を発現させるためにスルホン酸ナトリウムで修飾され、それらを水に溶解させるとアルカリ性を示すものが殆どであるが、そのようなものでも好適に使用し得る。

【0012】また、有機顔料としては、アニリンブラック、ファーストイエロー、ジスアゾイエロー、パーマネントオレンジ、リゾールレッド、レーキレッドC、パーマネントレッド2B、ブリリアントカーミン6B、カーミン3B、コバルトバイオレット、メチルバイオレットレーキ、フタロシアニングリーンなどが挙げられる。

【0013】次に、本発明の(II)成分として使用する有機ケイ素化合物は、本発明のインク組成物に耐水性を付与させる成分で、この成分は驚くべきことに、水溶液に容易に溶解し、更にはアルカリ水溶液においても高安定性のものである。更には、染料中のアゾ基などの発色基に影響を与えないため色調安定性の優れたものとなる。

【0014】この有機ケイ素化合物は、上述したように、下記一般式(1)

#### (1)

アミノ基含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物100重量部と、下記一般式(2)

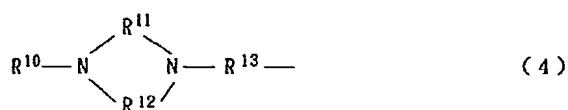
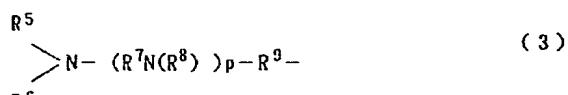
#### (2)

アルキル基などの置換一価炭化水素基が挙げられるが、置換基は窒素原子を含まないものである。具体的には、—CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>などが例示される。

【0017】また、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、具体的には、—OCH<sub>3</sub>、—OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、—OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、—OCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、—OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、—OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、—OCH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、—OCOCH<sub>3</sub>、—OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>などが例示される。Yは3級アミノ基含有有機基であり、例えば下記式(3)、(5)で示されるものが挙げられる。

[0018]

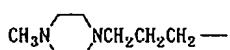
[f.3]



〔0019〕(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>10</sup>は炭素数1～8、好みしくは1～4の一価炭化水素基で、R<sup>7</sup>及びR<sup>11</sup>～R<sup>14</sup>は炭素数1～8の二価炭化水素基である。pは0～3、好みしくは1～2の整数である。)なお、炭素数1～8の一価炭化水素基は、Rで説明したものと同様である。炭素数1～8の二価炭化水素基としては、アルキレン基などが挙げられる。

【0020】Yとして具体的には、下記式で示されるものを挙げることができる。

【化4】  $(CH_3)_2NCH_2-$ 、 $(CH_2CH_3)_2NCH_2-$   
 $NCH_2-$ 、 $(CH)_2NCH_2CH_2-$ 、 $(CH_2CH_3)_2NCH_2CH_2-$   
 $NCH_2CH_2-$ 、 $(CH)_2NCH_2C(H_2)CH_2-$ 、 $(CH_2CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2-$   
 $-$ 、 $(CH)_2NCH_2CH_2N(CH_3)CH_2-$   
 $CH_2CH_2CH_2-$ 、 $(CH_2CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$   
 $CH_2CH_2CH_2-$ 、 $(CH_2CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$   
 $-$ 、 $(CH)_2NCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2-$   
 $CH_2CH_2CH_2-$ 、 $(CH)_2NCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$   
 $-$ 、 $(CH_2CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$



〔0024〕上記式(1)の3級アミノ基含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)としては、下記のものが例示することができる。

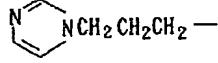
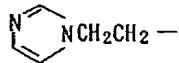
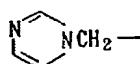
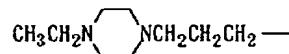
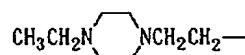
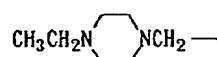
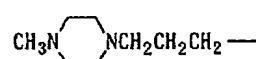
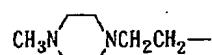
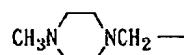
[0025]

[化7]  $(CH_3)_2NCH_2Si(OCH_3)_2$ 、  
 $(CH_3)_2NCH_2Si(OCH_2CH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2NCH_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2NCH_2SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、  
 $(CH_2CH_2)_2NCH_2Si(OCH_3)_2$ 、 $(CH_2CH_3)_2NCH_2Si(OCH_2CH_3)_2$ 、  
 $(CH_2CH_2)_2NCH_2Si(OCH_2CH_3)_2$ 、 $(CH_2CH_2)_2NCH_2SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$



H<sub>2</sub> —

[0021]



【0022】これらの中で以下のものが特に好みしい。

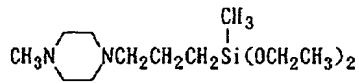
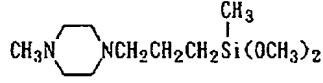
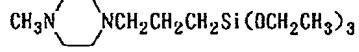
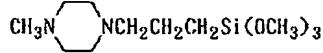
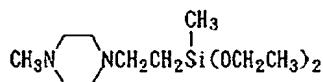
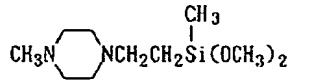
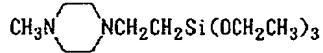
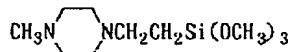
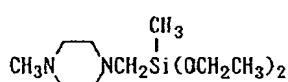
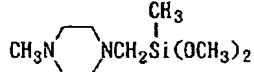
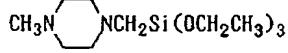
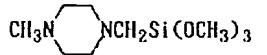
[0023]

【化6】

$\text{SCH}_2$ )  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i } (\text{OCH}_2\text{CH}_3)$   
 $\text{z, } (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}$   
 $\text{z)} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$   
 $\text{z, S i CH}_3(\text{OCH}_2)_2, (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NC}$   
 $\text{H}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S i CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}$   
 $\text{z)} \text{z, }$

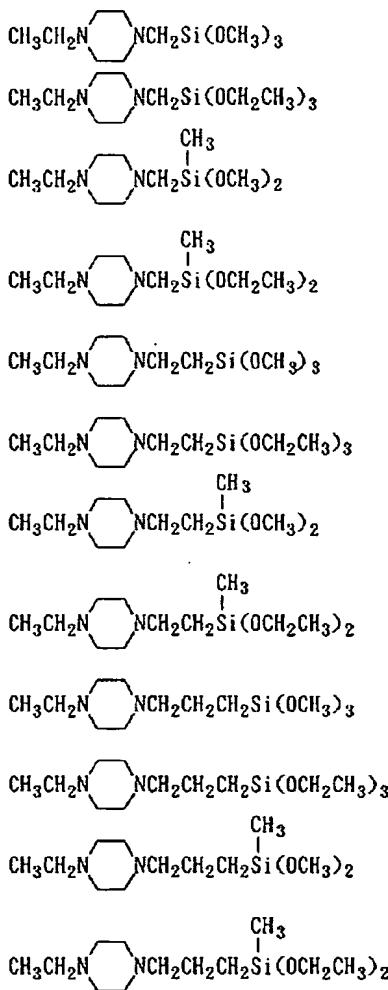
【0026】

【化8】



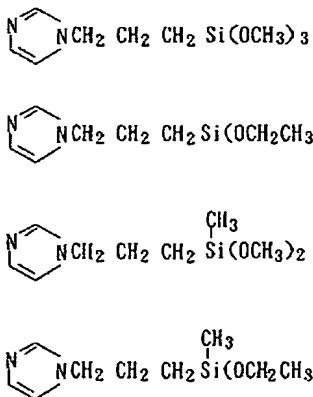
[0027]

【化9】



[0028]

【化 10】



(式中、R<sup>3</sup>は炭素数1～8の非置換又は3級アミノ基を含有しない置換の一価炭化水素基、R<sup>4</sup>は炭素数1～4のアルコキシン基又はアシロキシン基、nは0、1又は2)

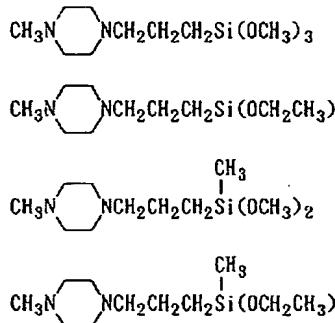
【0029】これらの中で特に好みしくは下記に示すものである。

[0030]

【化11】  $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2S$  i  $CH_3$   
 $, (OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2S$  i  $CH_3$   
 $, (OCH_2CH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2S$  i  $CH_3$   
 $, (CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2S$  i  $(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2S$  i  $(CH_3)_2CH_2CH_2S$  i  $(OCH_2CH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2S$  i  $(CH_3)_2CH_2CH_2S$  i  $(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2S$  i  $(CH_3)_2CH_2CH_2S$  i  $(CH_3)_2CH_2CH_2S$  i  $(OCH_2CH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2S$  i  $(CH_3)_2CH_2CH_2S$  i  $(CH_3)_2CH_2CH_2S$  i  $(OCH_2CH_3)_2$

[0031]

【化 1 2】



【0032】次に、上記加水分解性シラン（A）又はその部分加水分解物と混合して用いられる加水分解性シラン（B）は、下記一般式（2）で表され、その1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、その部分加水分解物を使用してもよい。

[0033]

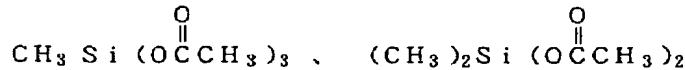
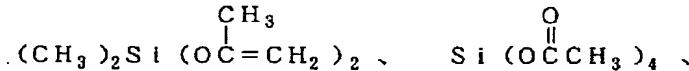
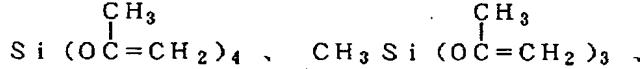
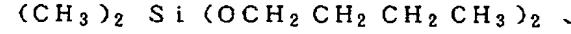
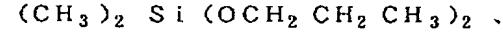
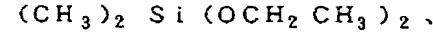
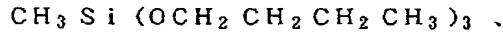
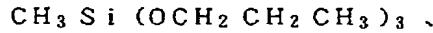
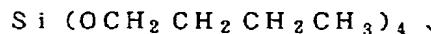
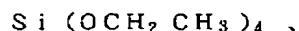
(2)

である。)

ここで、 $R^3$  の炭素数 1 ~ 8 の非置換又は置換の一価炭化水素基としては、上記  $R^1$  で説明したものと同様であ

る。具体的には、 $-CH$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2CH_2C_6H_5F$ などが例示される。

【0034】また、R'は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、具体的には、 $-OCH$ 、 $-OCH_2CH_3$ 、 $-OCH_2CH_2CH_3$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-Si(OCH_3)_4$ 、



【0037】これらの中で特に好ましくは、 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OCH_2CH_3)_4$ 、 $CH_3Si(OCH_3)_3$ 、又は $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 及びこれらの部分加水分解物である。

【0038】上記3級アミノ基含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物に式(2)の加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物を混合して用いる場合、その混合比は、3級アミノ基含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物100重量部に対し加水分解性シラン

(B)又はその部分加水分解物5～200重量部の割合であり、より好ましくは加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物の量が10～150重量部である。この量が5重量部未満であるとインクの耐水性が不十分になることがある200重量部を超えるとアルカリ領域での安定性が悪化する。

【0039】上記加水分解性シラン(A)、(B)又はそれらの部分加水分解物を用いて加水分解し、本発明の

$(CH_3)_2$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ などが例示される。なお、nは0、1又は2である。

【0035】この式(2)の加水分解性シラン(B)としては、下記のものを例示することができる。

【0036】

【化13】

主剤となる有機ケイ素化合物を得る場合、溶媒は主として水を使用するが、必要に応じて、水と溶解する有機溶媒であるアルコール、エステル、ケトン、グリコール類を水に添加する形で用いることができる。有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、アセト酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、グリセリン、ジェチレングリコール等のグリコール類などを挙げることができる。

【0040】溶媒の量は原料シラン100重量部に対して400～5,000重量部が好ましい。更に好ましくは1,000～3,000重量部である。溶媒の量が400重量部より少ないと反応が進行しづぎ、系が均一にならない場合がある。また液の保存安定性も悪くなる場合がある。一方、5,000重量部より多いと経済的に不利な場合が生じる。

【0041】また、溶媒中の水の量は、水/原料シラン

のモル比率で5～50が好ましい。このモル比率が5より少ないと加水分解が完全に進行しにくく、液の安定性が悪化する場合がある。一方、50を超えると経済的に不利な場合が生じる。

【0042】反応方法としては、(1) 混合シランを水中或いは加水分解に必要である以上の量の水を含む有機溶剤中に滴下する方法、(2) 混合シラン或いは有機溶剤含有混合シラン中に水を滴下する方法、(3) 加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物を水中或いは加水分解に必要である以上の量の水を含む有機溶剤中に滴下し、その後、3級アミノ基含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物を滴下する方法、(4) 3級アミノ基含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)又はその部分加水分解物を水中或いは加水分解に必要である以上の量の水を含む有機溶剤中に滴下し、その後、加水分解性シラン(B)又はその部分加水分解物を滴下する方法などが挙げられるが、耐水性インク組成物の安定性の点から、特に(1)の反応方法が好ましい。

【0043】なお、得られた有機ケイ素化合物は水溶液の形で得られるが、必要に応じて、更に水を加えたり、除去したりして、有機ケイ素化合物100重量部に対して水10～2,000重量部、好ましくは10～1,000重量部の比率に調整することができる。

【0044】このようにして得られた(II)成分は水性インク中での保存安定性が高く、特に(I)成分の染料により系がアルカリ性領域にある場合においても、安定に存在することができ、耐水性を付与することが可能である。更に染料を変色させることができないので、色調安定性にも優れている。

【0045】(II)成分の最適添加量は、(I)成分の水溶性染料化合物及び/又は有機顔料化合物の種類により異なるが、(I)成分10重量部に対して2～60重量部、特に10～40重量部とする。添加量が2重量部より少ないと、耐水性効果が小さくなり、また60重量部より多いと、もはやそれ以上の耐水性効果を期待できず、コスト的にも好ましくない。

【0046】本発明の組成物(III)成分として水を使用し、上記(I)及び(II)成分の溶剤として用いるものである。ここで水の使用量は、(I)成分10重量部に対し30～10,000重量部、特に40～1,000重量部であり、30重量部よりも少ないと耐水性インク組成物の保存安定性が悪化し、また、10,000重量部より多いと画像が乱れ、目的の画像にならない。

【0047】本発明のインク組成物は、上記(I)～(III)成分を含有してなるもので、耐水性、保存安定性、インク吐出安定性、発色性に優れ、インクジェット記録方法などの水性インクを用いた記録方法に好適に使用することができるものであるが、更に必要に応じて各種添加剤を配合することができる。例えば、ノズル詰ま

りを抑制し、インク吐出安定性を高めるために保湿剤を添加することができ、具体的には、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、低分子量ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどを挙げることができ、これらは1種を単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0048】上記保湿剤をインク組成物中に配合する場合には、(I)成分10重量部に対し1～40重量部、特に5～30重量部配合することが好ましい。ここでの配合量が1重量部よりも少ないとインク吐出安定性が悪くなる場合があり、また、40重量部よりも多いと耐水性が弱くなったり、コスト的にも好ましくない場合がある。

【0049】また、安定性などに悪影響を与えない範囲で、任意成分を適宜添加することができる。この任意成分としては、諸性能を付与させるため、UV吸収剤、消泡剤、界面活性剤などを添加してもよい。また補強用に各種微粒子化無機酸化物あるいはそのゾル、水溶性ポリマーなどを添加することもできる。

【0050】以上のように、本発明のインク組成物は印字もしくは筆記画像の耐水性に優れるだけでなく、保存及び色調安定性、インク吐出安定性も高く、更には印字画像の発色性にも優れているという長所を持つインク組成物である。

#### 【0051】

【実施例】以下、合成例及び実施例、比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【合成例1】水120g(6.67mol)を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200mlの反応器に入れ攪拌混合した。ここに $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_4$ 1.4g(0.2mol)及び $CH_3Si(OCH_3)_3$ 13.6g(0.1mol)を混合したものを室温で10分間かけて滴下したところ、25℃から49℃に内温が上昇した。更にオイルバスにて60～70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温96℃まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物水溶液を145g得た。このものの不揮発分(105℃/3時間)は28.0%であった。

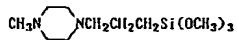
【0052】【合成例2】水120g(6.67mol)を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200mlの反応器に入れ攪拌混合した。ここに $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_4$ 52.8g(0.2mol)及び $CH_3Si(OCH_3)_3$ 13.6g(0.1mol)を混合したものを室温で10分間かけて滴下したところ、25℃から45℃に内温が上昇した。更にオイルバスにて60～70℃に加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエステ

ルアダプターを取り付け、内温97°Cまで上げ、副生したメタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物水溶液を148g得た。このものの不揮発分(105°C/3時間)は30.0%であった。

[合成例3] 水120g(6.67mol)を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200mlの反応器に入れ攪拌混合した。ここに

【0053】

【化14】



52.4g(0.2mol)及びCH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>13.6g(0.1mol)を混合したもの室温で10分間かけて滴下したところ、25°Cから48°Cに内温が上昇した。更にオイルバスにて60~70°Cに加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエスティアダプターを取り付け、内温98°Cまで上げ、副生したメタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物水溶液を160g得た。このものの不揮発分(105°C/3時間)は28.0%であった。

【0054】 [合成例4] 水120g(6.67mol)を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた200mlの反応器に入れ攪拌混合した。ここに(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>52.8g(0.2mol)及びSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>15.2g(0.1mol)を混合したもの室温で10分間かけて滴下したところ、25°Cから47°Cに内温が上昇した。更にオイルバスにて60~70°Cに加熱し、そのまま1時間攪拌を行った。次にエスティアダプターを取り付け、内温98°Cまで上げ、副生したメタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物水溶液を148g得た。このものの不揮発分(105°C/3時間)は26.0%であった。

【0055】 [実施例1]

【ブラックインク】

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のクロラゾールブラック/5.0g  
(2) 合成例1の有機ケイ素化合物/17.9g(固形分5.0g)

(3) 水/67.1g

(4) 保湿剤：グリセリン/10.0g

(1)～(4)成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

【マゼンタインク】

(1) 水溶性染料化合物：アルドリッヂ社製のアシッドレッド14/5.0g  
(2) 合成例1の有機ケイ素化合物/17.9g(固形分5.0g)  
(3) 水/67.1g  
(4) 保湿剤：グリセリン/10.0g

(1)～(4)成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

【イエローインク】

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のアシッドイエロー23/5.0g  
(2) 合成例1の有機ケイ素化合物/17.9g(固形分5.0g)

(3) 水/67.1g

(4) 保湿剤：グリセリン/10.0g

(1)～(4)成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

【シアンインク】

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のアシッドブルー92/5.0g  
(2) 合成例1の有機ケイ素化合物/17.9g(固形分5.0g)

(3) 水/67.1g

(4) 保湿剤：グリセリン/10.0g

(1)～(4)成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。これら4色のインク組成物をインクジェットプリンター機(キャノン製BJC-600S機)に用いて、通常の紙にインクジェット記録を行った。評価項目は下記の評価を行い、その結果を表1に示す。

【0056】 耐水性

インクジェット記録を行った紙を水中に浸漬し、水中から引き上げた時の印字画像の変化を観察した。

○：印字画像変化なし

△：やや水によるじみあり

×：水によるじみ激しい

画像の発色性

インクジェット記録を行った時の印字画像の発色性を観察した。

○：発色性良好

×：発色性悪い

叶出安定性

1時間連続印字を行った時、ノズル吹き出し口のインクの詰まり等による印字画像のかすれが起こらないか観察した。

○：印字画像のかすれなし

△：印字画像の一部部分かすれあり

×：印字画像のかすれ激しい

保存安定性

1日30分間の連続使用で何日間変化なく印字できるかを観察した。(ノズル詰まり、印字画像のかすれが出るまでの期間)

60°C下保存安定性

インク組成物を60°Cの環境下に放置し、液の変化を観察した。(液の色変化やゲルなどが発生するまで、安定に存在する期間)

【0057】 [実施例2]

## [ブラックインク]

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のクロラーゲルブラック／5.0 g  
 (2) 合成例2の有機ケイ素化合物／16.7 g (固形分 5.0 g)  
 (3) 水／68.3 g  
 (4) 保湿剤：グリセリン／10.0 g  
 (1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

## [マゼンタインク]

(1) 水溶性染料化合物：アルドリッヂ社製のアシッドレッド14／5.0 g  
 (2) 合成例2の有機ケイ素化合物／16.7 g (固形分 5.0 g)  
 (3) 水／68.3 g  
 (4) 保湿剤：グリセリン／10.0 g  
 (1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

## [イエローインク]

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のアシッドイエロー23／5.0 g  
 (2) 合成例2の有機ケイ素化合物／16.7 g (固形分 5.0 g)  
 (3) 水／68.3 g  
 (4) 保湿剤：グリセリン／10.0 g  
 (1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

## [シアンインク]

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のアシッドブルー92／5.0 g  
 (2) 合成例2の有機ケイ素化合物／16.7 g (固形分 5.0 g)  
 (3) 水／68.3 g  
 (4) 保湿剤：グリセリン／10.0 g  
 (1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。これら4色のインク組成物をインクジェットプリンター機（キャノン製 BJ-C-600S機）に用いて、通常の紙にインクジェット記録を行った。評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

## 【0058】 [実施例3]

## [ブラックインク]

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のクロラーゲルブラック／5.0 g  
 (2) 合成例3の有機ケイ素化合物／17.9 g (固形分 5.0 g)  
 (3) 水／67.1 g  
 (4) 保湿剤：グリセリン／10.0 g  
 (1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

## [マゼンタインク]

(1) 水溶性染料化合物：アルドリッヂ社製のアシッドレッド14／5.0 g  
 (2) 合成例3の有機ケイ素化合物／17.9 g (固形分 5.0 g)  
 (3) 水／67.1 g  
 (4) 保湿剤：グリセリン／10.0 g  
 (1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

## [イエローインク]

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のアシッドイエロー23／5.0 g  
 (2) 合成例3の有機ケイ素化合物／17.9 g (固形分 5.0 g)  
 (3) 水／67.1 g  
 (4) 保湿剤：グリセリン／10.0 g  
 (1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

## [シアンインク]

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のアシッドブルー92／5.0 g  
 (2) 合成例3の有機ケイ素化合物／17.9 g (固形分 5.0 g)  
 (3) 水／67.1 g  
 (4) 保湿剤：グリセリン／10.0 g  
 (1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。これら4色のインク組成物をインクジェットプリンター機（キャノン製 BJ-C-600S機）に用いて、通常の紙にインクジェット記録を行った。評価は実施例1と同様に行った。その結果を表1に示す。

## 【0059】 [実施例4]

## [ブラックインク]

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のクロラーゲルブラック／5.0 g  
 (2) 合成例4の有機ケイ素化合物／19.2 g (固形分 5.0 g)  
 (3) 水／65.8 g  
 (4) 保湿剤：グリセリン／10.0 g  
 (1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

## [マゼンタインク]

(1) 水溶性染料化合物：アルドリッヂ社製のアシッドレッド14／5.0 g  
 (2) 合成例4の有機ケイ素化合物／19.2 g (固形分 5.0 g)  
 (3) 水／65.8 g  
 (4) 保湿剤：グリセリン／10.0 g  
 (1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

## [イエローインク]

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のアシッド

ドイエロー23／5. 0 g

(2) 合成例4の有機ケイ素化合物／19. 2 g (固形分 5. 0 g)

(3) 水／65. 8 g

(4) 保湿剤：グリセリン／10. 0 g

(1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

[シアンインク]

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のアシッドブルー92／5. 0 g

(2) 合成例4の有機ケイ素化合物／19. 2 g (固形分 5. 0 g)

(3) 水／65. 8 g

(4) 保湿剤：グリセリン／10. 0 g

(1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。これら4色のインク組成物をインクジェットプリンター機（キャノン製 BJC-600S機）に用いて、通常の紙にインクジェット記録を行った。評価は実施例1と同様に行つた。その結果を表1に示す。

【0060】 [比較例1] インクジェットプリンター機（キャノン製 BJC-600S機）付属のインクを用いて、通常の紙にインクジェット記録を行つた。評価項目は実施例1と同様に評価を行い、その結果を表1に示す。

【比較例2】 インクジェットプリンター機（エプソン製 MJ-500C機）付属のインクを用いて、通常の紙にインクジェット記録を行つた。評価項目は実施例1と同様に評価を行い、その結果を表2に示す。

【0061】 [比較例3]

[ブラックインク]

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のクロラゾールブラック／5. 0 g

(2) ペンタエチレンヘキサミン／5. 0 g

(3) 水／80. 0 g

(4) 保湿剤：グリセリン／10. 0 g

(1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

[マゼンタインク]

(1) 水溶性染料化合物：アルドリッヂ社製のアシッドレッド14／5. 0 g

(2) ペンタエチレンヘキサミン／5. 0 g

(3) 水／80. 0 g

(4) 保湿剤：グリセリン／10. 0 g

(1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

[イエローインク]

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のアシッドイエロー23／5. 0 g

(2) ペンタエチレンヘキサミン／5. 0 g

(3) 水／80. 0 g

(4) 保湿剤：グリセリン／10. 0 g

(1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

[シアンインク]

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のアシッドブルー92／5. 0 g

(2) ペンタエチレンヘキサミン／5. 0 g

(3) 水／80. 0 g

(4) 保湿剤：グリセリン／10. 0 g

(1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。これら4色のインク組成物をインクジェットプリンター機（キャノン製 BJC-600S機）に用いて、通常の紙にインクジェット記録を行つた。評価は実施例1と同様に行つた。その結果を表1に示す。

【0062】 [比較例4]

[ブラックインク]

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のクロラゾールブラック／5. 0 g

(2) トリエチレンペンタミン／5. 0 g

(3) 水／80. 0 g

(4) 保湿剤：グリセリン／10. 0 g

(1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

[マゼンタインク]

(1) 水溶性染料化合物：アルドリッヂ社製のアシッドレッド14／5. 0 g

(2) トリエチレンペンタミン／5. 0 g

(3) 水／80. 0 g

(4) 保湿剤：グリセリン／10. 0 g

(1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

[イエローインク]

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のアシッドブルー92／5. 0 g

(2) トリエチレンペンタミン／5. 0 g

(3) 水／80. 0 g

(4) 保湿剤：グリセリン／10. 0 g

(1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。

[シアンインク]

(1) 水溶性染料化合物：東京化成株式会社製のアシッドブルー92／5. 0 g

(2) トリエチレンペンタミン／5. 0 g

(3) 水／80. 0 g

(4) 保湿剤：グリセリン／10. 0 g

(1)～(4) 成分を混合し、耐水性インク組成物を調製した。これら4色のインク組成物をインクジェットプリンター機（キャノン製 BJC-600S機）に用いて、通常の紙にインクジェット記録を行つた。評価は実施例1と同様に行つた。その結果を表1に示す。

【0063】

【表1】  
表1

	耐水性	画像の 発色性	吐出 安定性	保存 安定性	60℃下 安定性
実施例1	○	○	○	6ヶ月	12ヶ月
実施例2	○	○	○	6ヶ月	12ヶ月
実施例3	○	○	○	6ヶ月	12ヶ月
実施例4	○	○	○	6ヶ月	12ヶ月
比較例1	×	○	○	6ヶ月	12ヶ月
比較例2	×	○	○	6ヶ月	12ヶ月
比較例3	△	×	△	1ヶ月	3日で変色
比較例4	△	×	△	1ヶ月	3日で変色

【0064】

【発明の効果】本発明の耐水性インク組成物は耐水性に優れるだけでなく、保存安定性、インク吐出安定性も高

く、特に色調安定性に優れた耐水性インク組成物に関するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 山谷 正明

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内

(72)発明者 山本 昭

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内